

16. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

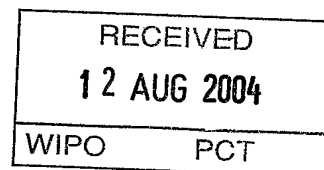
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   7 月 1 5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 9 7 3 3 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 9 7 3 3 9 ]

出 願 人            ソニー株式会社  
Applicant(s):

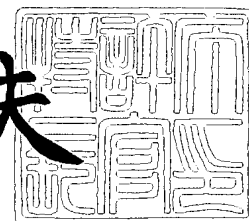


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月   7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 0390370306

【提出日】 平成15年 7月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 黄 厚金

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 梶浦 尚志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 阿多 誠文

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100098785

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤島 洋一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019482

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708092

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノチューブおよびその製造方法並びにカーボンナノチューブの製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒を起点としてカーボンナノチューブを生成させる方法であって、

中空部を有する第 1 の電極の内面に触媒を配置すると共に、第 2 の電極を、その先端が前記第 1 の電極の中空部内に位置するように配置し、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間でアーク放電を発生させる

ことを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 2】 前記カーボンナノチューブとして二層構造のカーボンナノチューブを成長させる

ことを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 3】 前記カーボンナノチューブとして単層構造のカーボンナノチューブを成長させる

ことを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 4】 前記アーク放電を不活性ガスのみからなる減圧雰囲気中で行う

ことを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 5】 前記アーク放電をヘリウムガス、窒素ガスまたはアルゴンガスの減圧雰囲気中で行う

ことを特徴とする請求項 4 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 6】 前記第 1 の電極はボウル状の電極、第 2 の電極は棒状の電極である

ことを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 7】 前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間でアーク放電を発生させながら、カーボンナノチューブを連続して生成させる

ことを特徴とする請求項 1 記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項 8】 中空部を有すると共に内面に触媒が配置される第 1 の電極、

および先端が前記第 1 の電極の中空部内に位置するように配置された第 2 の電極を有する真空室と、

前記真空室内に不活性ガスを導入するガス導入手段と、

前記第 1 の電極と第 2 の電極との間に所定の電圧を印加しアーク放電を発生させる電圧印加手段と

を備えたことを特徴とするカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 9】 前記不活性ガスはヘリウム、窒素またはアルゴンガスであることを特徴とする請求項 8 記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 10】 前記第 1 の電極はボウル状電極であることを特徴とする請求項 9 記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 11】 生成されるカーボンナノチューブを回収する回収手段を備えた

ことを特徴とする請求項 8 記載のカーボンナノチューブの製造装置。

【請求項 12】 長さが  $1\ \mu\text{m}$  以上  $1\text{mm}$  以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

【請求項 13】 長さが  $1\text{mm}$  以上  $1\text{cm}$  以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

【請求項 14】 長さが  $1\text{cm}$  以上  $1\text{m}$  以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

【請求項 15】 長さが  $1\text{m}$  以上  $1\text{km}$  以下であることを特徴とするカーボンナノチューブ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば電界効果エミッタ材料や電磁波障害防止用シート材料などに好適なカーボンナノチューブの製造方法およびそれに用いられる製造装置ならびにそれらによって製造されるカーボンナノチューブに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

カーボンナノチューブ（CNT；Carbon Nanotubes）は、材質的な欠陥が少なければ、いわゆるナノエレクトロニクスの分野は言うまでもなく、例えば電界効果エミッタや、機械的強度の極めて高い強化複合材料などにも好適な優れた電気的特性および機械的特性を有する素材として、近年、注目されている（例えば、非特許文献1および非特許文献2参照。）。

#### 【0003】

なかでも、2層カーボンナノチューブ（DWCNT；Double-Walled Carbon Nanotubes）は、単層カーボンナノチューブ（SWCNT；Single-Walled Carbon Nanotubes）や3層以上の多層カーボンナノチューブ（MWCNT；Multi-Walled Carbon Nanotubes）よりも優れた電気的特性および機械的特性を備えた素材となり得る可能性をしていることから、近年では、特に注目されている。

#### 【0004】

一例として、カーボンナノチューブを電界効果エミッタに適用する場合について考えると、DWCNTは、エミッタにおける電界効果による電子放出の閾値電圧をSWCNTと同等以下のような低電圧とすることが可能であり、かつその耐久性は3層以上のMWCNTと同等に高いものとすることが可能である。

#### 【0005】

##### 【非特許文献1】

G. S. Choi, K. H. Son and D. J. Kim, Fabrication of high performance carbon nanotube field emitters, 「Microelectronic Engineering」、2003年4月、第66巻、第1-4号、p. 206-212

##### 【非特許文献2】

Cho YR, Lee JH, Hwang CS, et al., Characterizations of fine-pitched carbon nanotube pixels for field emitter arrays, 「Japanese Journal of Applied Physics Part1」、2002年3月、第41巻、第3A号、p. 1532-1535

##### 【非特許文献3】

Utchinson, J.L. et al, Carbon2001

##### 【非特許文献4】

Saito, Y et al, 「The Journal of Physical Chemistry B」、2003年、第107巻、第4号、p. 931-934

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、DWCNTを例えば上記のような電界効果エミッタに活用するためには、DWCNTの材質としての欠陥発生率をさらに低減化することが必要である。これは、DWCNTに材質的な欠陥があると、それが電界効果エミッタとしての電氣的な欠陥を生じる重大な要因となるからである。また、DWCNTの材質的な欠陥は、耐久性の低下の要因になる。すなわち、材質的な欠陥部分が例えば空気中で高温の酸素に触れると、その部分に集中して劣化が生じることを、本発明者らは種々の実験により確認している。

【0007】

また、DWCNTは、いわゆる量産化技術が確立されていないため、長い製造時間をかけて少量しか生成できないので、欠陥なく高品質な材質のものを短時間で大量に生産することが困難な現状にある。

【0008】

当初、DWCNTは、アーク放電法によって生成されることが発見されたが、近年では、フラーレンC<sub>60</sub>およびSWCNTを用いて熱処理して生成するという熱処理法、触媒を用いたCVD (Chemical Vapor Deposition: 化学的気相成長) 法、あるいは水素を含んだ雰囲気中でのアーク放電法によって、DWCNTを生成することが可能であることが提案されている。しかしながら、それらの製造方法はいずれも、少量のDWCNTを長時間をかけて生成することしかできず、量産化を実現することができるといえるような技術については提案されていなかった。

【0009】

熱処理法では、量産化に対応できるようなスループットを実現することは困難である。また、CVD法やアーク放電法では、純度の高いDWCNTを量産することが困難であるという問題がある。しかも、本発明者らの種々の実験によると、水素ガスのような反応性ガスを用いた従来のCVD法やアーク放電法では、生成されたDWCNTがその反応性ガスに因って損傷を受けて欠陥が発生する確率

が高いという問題がある。しかし、このようなCVD法やアーク放電法では、水素ガスのような反応性ガスを用いなければ、實際上、DWCNTを生成することができないので、欠陥発生率を低減化させることは極めて困難であった。

#### 【0010】

ちなみに、従来のアーク放電法によってDWCNTを選択的に生成するには、水素ガスのような反応性ガスの存在が不可欠であるということが提唱されていた（非特許文献3）。また、ヘリウムガスのような純粋の不活性ガスの雰囲気中では、DWCNTは生成されなかったという報告もあった（非特許文献4）。このような報告によれば、従来のアーク放電法では、水素ガスの存在がなければDWCNTを生成することができないということである。

#### 【0011】

このように、従来の製造方法では、欠陥発生率を低減化させることは極めて困難であった。また、実質的に量産化に対応できるような製造方法は、提案されていなかった。

#### 【0012】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、DWCNTを高スループットかつ低欠陥発生率で量産することを可能とするカーボンナノチューブの製造方法およびそれに用いられる製造装置ならびにそれらによって製造されるカーボンナノチューブを提供することにある。

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明によるカーボンナノチューブの製造方法は、中空部を有する第1の電極の内面に触媒を配置すると共に、第2の電極を、その先端が第1の電極の中空部に位置するように配置するもので、第1の電極と第2の電極との間でアーク放電を発生させ、このアーク放電により触媒を起点としてカーボンナノチューブを生成させるものである。

#### 【0014】

また、本発明によるカーボンナノチューブの製造装置は、中空部を有すると共に内面に触媒が配置される第1の電極、および先端が第1の電極の中空部に位



置するよう配置された第2の電極を有する真空室と、真空室内に不活性ガスを導入するガス導入手段と、第1の電極と第2の電極との間に所定の電圧を印加しアーク放電を発生させる電圧印加手段とを備えたものである。

#### 【0015】

本発明による第1のカーボンナノチューブは長さが1  $\mu$ m以上1mm以下、第2のカーボンナノチューブは長さが1mm以上1cm以下、第3のカーボンナノチューブは長さが1cm以上1m以下である。また、第4のカーボンナノチューブは、長さが1m以上1km以下である。いずれも途切れまたは継ぎ足しのない、連続した一本の糸状のカーボンナノチューブであり、本発明の製造装置または方法によって製造することができる。

#### 【0016】

本発明によるカーボンナノチューブの製造方法または製造装置では、中空部を有する第1の電極と第2の電極と間でアーク放電が発生し、カーボンナノチューブが生成されるが、このアーク放電によって生じた熱は、第1の電極の中空部内に適度に籠り、第1の電極の内面近傍、すなわち第1の電極に配置された触媒の温度がカーボンナノチューブの生成に適した温度に保たれる。これによりアーク放電が継続されている間は、カーボンナノチューブは、触媒を起点として途切れることなく連続した一本の糸状に生成され続ける。

#### 【0017】

しかも、本発明による製造方法または製造装置では、不活性ガス、例えばヘリウム、窒素あるいはアルゴンガスのみの雰囲気とすることにより、水素や酸素ガスを含まない雰囲気中であっても、カーボンナノチューブが高スループットで生成される。特に、二層構造のカーボンナノチューブの場合には、水素や酸素ガスを含まない雰囲気中において、低い欠陥発生率で生成される。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

#### 【0019】

図1は、本発明の一実施の形態に係るカーボンナノチューブ、例えば二層構造

のカーボンナノチューブ (DWCNT) の製造に用いる装置の概要構成を表したものである。

#### 【0020】

この二層構造のカーボンナノチューブ (DWCNT) の製造装置は、真空室 (チャンバ) 1 の中に、アーク放電用に、中空部 2a を有する第 1 の電極 2 と、棒状の第 2 の電極 3 とを備えたものである。第 1 の電極 2 は、ここでは中空部 2a が例えばボウル (bowl) 状をなしており、その中空部 2a を上面にして設置されている。第 2 の電極 3 は、その先端 3a が第 1 の電極 2 の中空部 2a 内に位置するように鉛直に配置されている。真空室 1 の外部には、第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 との間に所定の電圧を印加するための電源 (直流電源) 4 が設置されている。この真空室 1 は、図示しない排気ポンプにより減圧されると共に、ガス導入口 5 を通じて不活性ガス、例えばヘリウムガス、窒素ガスあるいはアルゴンガスが導入されるようになっている。

#### 【0021】

本実施の形態では、DWCNT を製造するに際して、真空チャンバ 1 内では、まず、例えば He (ヘリウム) のみからなる不活性ガスが充填された後、減圧され、その減圧雰囲気中でアーク放電が行われるようになっている。すなわち、本実施の形態では、水素および酸素を含まない雰囲気となっている。

#### 【0022】

第 1 の電極 2 はカーボン (C) により形成されており、直流アーク放電におけるカソードとして用いられる。この第 1 の電極 2 には、その中空部 2a の表面 (壁面) に、DCNT の生成の起点となる触媒 6 が分散して混在または担持されており、その触媒 6 が分散された壁面で第 2 の電極 3 の先端部 3a を包囲している。触媒 6 としては、例えば FeS (硫化鉄) のような金属硫化物よりなる金属微粒子が用いられるが、この触媒 6 は第 2 の電極 3 に混在させてもよい。

#### 【0023】

このように本実施の形態では、第 1 の電極 2 は、第 2 の電極 3 の先端部 2a を包囲していることから、そのアーク放電によって生じた熱による表面の温度を、DWCNT の生成可能な温度に維持することができるようになっている。

## 【0024】

なお、第1の電極2は、中空部分を有し、電極表面に配置された触媒の近傍の一定の空間領域にアーク放電により生じた熱を籠もらせることができる形状であればよい。従って、ボウル状に限らず、コーン（円錐）状などでも、一方にのみ開口を有する閉曲面状のものであればよい。その他、一面のみを開口としたものであれば、直方体状（箱状）、シリンダ（縦穴）状でも適用可能である。

## 【0025】

一方、第2の電極3も、カーボン（C）により形成されており、直流アーク放電におけるアノードとして用いられると共に、DWCNTを生成するための材料（炭素）の供給源として用いられる。この第2の電極3の外形は例えば円柱状または角柱状などが可能である。

## 【0026】

本実施の形態の製造装置では、バッファガスとして例えばヘリウム（He）ガスを用いて水素および酸素を含まない雰囲気中に保たれた真空室1内において、第1の電極2と第2の電極3との間で直流アーク放電を行う。その直流アーク放電によって、直流アークプラズマ7が発生して、直流アーク放電の電氣的エネルギーが熱的エネルギーに変化すると共に、第2の電極3の炭素がDWCNTを生成するための材料として第1の電極2の表面に供給される。

## 【0027】

第1の電極2の表面では、図2に模式的に示したように、直流アーク放電によって供給されてきた炭素が、触媒6を起点として糸状のDWCNT8になって行く。直流アーク放電が継続されている間は、例えば第1の電極2の内側の空間（中空部2a）にDWCNT8が溜まってしまいうなどして炭素の供給や十分な直流アーク放電が妨げられることがなければ、DWCNT8の生成は途切れることなく安定的に連続される。よって、途切れまたは継ぎ足しのない、連続した一本の糸状のDWCNT8が容易に得られる。

## 【0028】

このようにして製造されたDWCNT8の長さは特に限定されないが、例えば、長さが1 [ $\mu$ m] 以上1 [mm] 以下のもの、長さが1 [mm] 以上1 [cm]

】以下のもの、長さが1 [cm] 以上1 [m] 以下のもの、あるいは長さが1 [m] 以上1 [km] 以下のものが得られる。また、例えば、長さが1 [m] 以上1 [km] 以下のものを切断して、より短い長さのものを得ることも可能である。

#### 【0029】

長さが1 [ $\mu$ m] 以上1 [mm] 以下のDWCNT 8は、例えばFED (Field Emission Display; 電界電子放出ディスプレイ) 等に用いるペイント基材として有用である。

#### 【0030】

長さが1 [mm] 以上1 [cm] 以下のDWCNT 8は、例えば電磁波吸収剤あるいはナノデバイスの基材として有用である。

#### 【0031】

長さが1 [cm] 以上1 [m] 以下のDWCNT 8は、例えばナノワイヤリングが可能である。

#### 【0032】

長さが1 [m] 以上1 [km] 以下のDWCNT 8は、例えば橋梁を支持するワイヤ、クレーンのロープ材をはじめとして建築・土木材料、構造材料、機械材料、装置部品などとして広汎な応用が期待できる。従来この種の構造物を支えたり装置の一部に使用されるワイヤは、直径が大きくなり構造物全体あるいは装置全体も大型化してしまっていた。これに対して、本発明のDWCNT 8は剛性が高いので構造物あるいは装置の小型軽量化に有利である。更に、導電性を有するDWCNT 8にあつては、電力を送電するケーブルに利用すれば、ナノチューブを束ねることにより径の小さいナノチューブワイヤでも大電力を送電することができると共に、DWCNT 8の軽量さおよび強靱さの故に、送電ケーブルを支持する鉄塔の間隔も1 [km] 程度の長い間隔とすることができる。

#### 【0033】

このように、本実施の形態では、糸状のDWCNT 8を、触媒6を起点として途切れることなく連続して安定的に生成することができるので、DWCNTの量産に対応することが可能となる。また、直流アーク放電の継続時間を制御するこ

とによって、連続して生成される糸状のDWCNT8の長さを1 [mm] でも1 [cm] でも1 [m] でも、あるいはさらに長く1 [km] でも、またそれ以上であっても所望の長さにすることが可能である。

#### 【0034】

しかも、本実施の形態では、水素および酸素ガスを含まない雰囲気中で糸状のDWCNT8を生成することが可能である。DWCNT8に対する反応性の高い水素ガスや酸素ガスのような反応性ガスの存在に起因した欠陥の発生率を、従来の一般的なCVD法やアーク放電法などによる製造方法の場合と比べて飛躍的に低減して、信頼性および耐久性の高いDWCNT8を製造することができる。

#### 【0035】

##### 〔変形例1〕

図3は、本発明の変形例1を表すものである。本変形例の製造装置は、生成されるDWCNT8を回収する回収装置としての網状部材（メッシュ）9を備えたことを除いては、上記実施の形態の製造装置と同一の構成を有している。したがって、同一の構成要素には同一の符号を付してその説明を省略する。

#### 【0036】

この網状部材9は、雰囲気ガスの対流により生じるガス圧G1、G2によってDWCNT8を互いに絡み合わずに網状部材9の表面に沿って略直線状に生成させ、回収を容易にするためのものである。網状部材9の材料としては、1000℃程度の高温雰囲気に曝されても変形しない材料であれば特に限定はなく、例えば、タングステン、鉄若しくはこれらのうちの少なくとも1種を含む合金、またはセラミクス若しくは鉄等の金属を複合させたセラミクスが挙げられる。網状部材9の網の細かさは、DWCNT8と絡みやすい細かさであることが好ましい。すなわち、後述するように雰囲気ガスが網状部材9を通過することによりDWCNT8を網状部材9に押圧しながらもDWCNT8が網状部材9の網目を通過することがないように設定されていることが好ましい。例えば、メッシュの直径を例えば100 μmから5 cmの範囲に選択することができる。

#### 【0037】

網状部材9は、第1の電極2から離間して配設されていることが好ましい。ま

た、網状部材 9 と第 1 の電極 2 の開口との距離は、網状部材 9 と第 1 の電極 2 の開口との間で電界による放電が生じず、かつガス圧  $G_1$ 、 $G_2$  が網状部材 9 に作用する距離であることが好ましく、例えば 1 cm 以上 50 cm 以下とすることができる。また、網状部材 9 は、DWCNT 8 の量の増加に伴って適宜移動可能としてもよい。なお、網状部材 9 は、必ずしも図 3 に示したように水平に設置される必要はなく、例えば断面 V 字状になるように設置されていてもよい。

#### 【0038】

本変形例では、上記実施の形態と同様に第 1 の電極 2 と第 2 の電極 3 との間でアーク放電を発生させながら、DWCNT 8 を連続して生成させると、図 3 の矢印で示したように、網状部材 9 を通して雰囲気ガスの対流によりガス圧  $G_1$ 、 $G_2$  が生じる。ガス圧  $G_1$  により、DWCNT 8 は網状部材 9 の表面に押圧される。また、ガス圧  $G_2$  により、DWCNT 8 に対して第 2 の電極 3 から離れる方向へと引く力が働く。よって、DWCNT 8 は網状部材 9 の表面に沿って略直線状に伸び、自己あるいは他の DWCNT 8 と絡み合うことがなくなる。したがって、上記実施の形態で説明したような例えば 1 [cm] ないし 1 [m] の長さの DWCNT 8 が容易かつ確実に生成される。

#### 【0039】

このような略直線状に延びた状態で生成される DWCNT 8 を、略直線状態を維持して回収するには、網状部材 9 に沿って成長した DWCNT 8 を第 1 の電極 2 の外側へと回収するようにすればより好ましい。真空室 1 あるいは第 1 の電極 2 の容積や寸法などに制約されることにより DWCNT 8 の生成の継続が途中で妨げられるおそれがなく、DWCNT 8 が自己および他の DWCNT 8 と絡み合う事態の発生を防ぐことができるからである。

#### 【0040】

本変形例では、回収装置として網状部材 9 を備えるようにしたので、極めて長い DWCNT 8 を容易かつ確実に生成することができると共に、金属メッシュ 9 により DWCNT 8 の回収が容易になり、量産に有利である。また、真空室 1 や第 1 の電極 2 の容積や寸法などによって生成継続時間が制約されることがなくなり、糸状の DWCNT 8 の生成を途中で停止することなく時間的に連続して行う

ことが容易になる。

#### 【0041】

なお、本変形例の回収装置は、雰囲気ガスが通過可能な隙間を有するものであればよく、網状部材 9 には限られない。例えば、スティック状、棧状あるいは格子状のものを用いてもよい。

#### 【0042】

##### 〔変形例 2〕

図 4 は、回収装置の他の例を表している。本変形例では、DWCNT 8 を回転するローラ 9 A の表面に吸着させるなどして巻き付けながら回収するローラ式の回収装置を用いている。これにより、1 [m] ないし 1 [km] と極めて長い DWCNT 8 であっても容易に回収することができ、更に量産に有利である。

#### 【0043】

ローラ 9 A と第 1 の電極 2 の開口との距離は、変形例 1 と同様に、例えば 1 cm 以上 50 cm 以下とすることが好ましい。また、巻き取られた DWCNT 8 の量の増加に伴って適宜移動可能としてもよい。更に、ローラ 9 A と第 1 の電極 2 との間に図示しないガイド部材またはガイドローラを設けてもよい。なお、ローラ 9 A は図 4 に示した例に限られず、3 つ以上設けてもよい。更に、網状部材 9 とローラ 9 A とを組み合わせ、網状部材 9 をガイド部材として DWCNT 8 をローラ 9 A の方へ導くようにしてもよい。

#### 【0044】

##### 〔実施例〕

次に、上記のような 2 層構造のカーボンナノチューブの製造装置およびそれを用いた 2 層構造のカーボンナノチューブの製造方法の具体的な実施例について説明する。

#### 【0045】

糸状の DWCNT 8 は、上記の実施の形態で説明したように、第 1 の電極 2 の内側の、第 2 の電極 3 に面した表面の触媒 6 を起点として生成される。

#### 【0046】

本実施例では、第 1 の電極 2 としては、図 1 に示したような第 2 の電極 3 を包

容するボウル状で、触媒 6 として  $\text{NiS}$  (硫化ニッケル),  $\text{CoS}$  (硫化コバルト),  $\text{FeS}$  (硫化鉄) を 1 : 1 : 1 の比率で含むと共に微量の (1 重量%)  $\text{Sn}$  (錫) を含んだものを用いた。第 2 の電極 3 としては、断面寸法が  $15 \times 15$  [mm] で、長さが 250 [mm] の、 $\text{Ni}$  (ニッケル),  $\text{Co}$  (コバルト),  $\text{FeS}$  (硫化鉄) を 12 : 3 : 5 の比率で 4.5 重量% 含んだ炭素棒を用いた。電源 6 による直流アーク放電の際の電流は 180 [A] を保つようにした。

#### 【0047】

金属メッシュ 9 を、回収装置として第 1 の電極 2 の開口から垂直方向に 30 [cm] 離れた位置に配置して、第 1 の電極 2 から生成された糸状の  $\text{DWCNT8}$  を回収するようにした。バッファガスとしては、純度 99.9999% の  $\text{He}$  (ヘリウム) を用いて、 $\text{DWCNT8}$  を生成する際の真空室 1 内の雰囲気圧を 80 [kPa] に保つようにした。

#### 【0048】

このような製造条件で、実際に  $\text{DWCNT8}$  を生成した。そして、生成された  $\text{DWCNT8}$  に対して精製を施した。

#### 【0049】

具体的には、生成された  $\text{DWCNT8}$  を室温で 24 時間に亘って 3 N 窒素酸化物溶液中で攪拌し、その後、遠心分離機および超音波洗浄器に複数回に亘ってかけて、不純物を除去した。そして 60℃ で 10 時間に亘って乾燥させた。

#### 【0050】

このようにして製造された  $\text{DWCNT8}$  を TEM 装置 (HRTEM, HF2000, Hitachi 製) で観察するために、さらにアセトン処理および超音波処理を行った。そして、TEM による観察および写真撮影を行った。また、TGA 装置 (Perkin-Elmer, Phylis1 TGA) を用いて TGA (温度重量解析) を行った。その TGA の測定ランピングレートは 5℃/min (分) とした。

#### 【0051】

次に、上記のようにして得られた  $\text{DWCNT8}$  について説明する。

#### 【0052】

図 7 は、第 1 の電極 2 の表面から糸状に生成される  $\text{DWCNT8}$  の TEM によ



る拡大写真である。この写真は、直流アーク放電を開始してから10分後に、真空室1の観察用窓から観察される状態を撮影したものである。糸状のDWCNT8は白色の煙のように見えるが、これは、高温や直流アーク放電によって生じる強力なUV（紫外）線による光輝に起因するものと想定される。

#### 【0053】

直流アーク放電を開始してから数分間で、数cm程度の長さのDWCNT8が束状になって第1の電極2の表面の触媒6を起点として生成され始める。これらの糸状のDWCNT8の多くは、急速に、30cm以上の長さに成長して行く。そしてやがては、その量が多くなって、第1の電極2と回収用メッシュ9との間の空間に満ちるようになる。条件を整えてやると、直流アーク放電を開始してから20分後に、300～500[mg]のDWCNT8が回収された。これは、従来の触媒CVD法によるDWCNTの製造方法によって同量のDWCNTを製造する場合と比べて、本実施例の製造方法によれば飛躍的に速い速度でDWCNT8を製造することができることを意味している。

#### 【0054】

図8の(A)は、第1の電極2の表面から生成されたDWCNT8のSEMによる拡大写真である。この拡大写真に示されている糸状のDWCNT8の一本分の直径は、1～100[μm]となっている。本実施例によるDWCNT8は、従来の一般的な製造方法によって得られるDWCNT8と比べて、機械的強度が飛躍的に高いものとなっている。また、図8の(B)は、(A)よりもさらに拡大率を高くして本実施例によるDWCNT8を撮影したSEMによる拡大写真である。この写真によれば、多数の数nmから数10nmの直径の糸状のDWCNT8やその束が粗く並んでいることが分かる。

#### 【0055】

図9の(A)は、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8をアセトン処理した後にTEMによって撮影した拡大写真である。この標本の一例では、金属粒子等が目立つが、アモルファスカーボンは超音波処理を行った後でも極めて少量しか存在していない。これは、従来の一般的なアーク放電法によって得られるDWCNT8の場合とは極めて対照的である。

## 【0056】

図9の(B)は、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8のうちの1本をTEMによって撮影した拡大写真である。また、図9の(C)は、本実施例によって製造された、束になった糸状のDWCNT8の断面をTEMによって撮影した拡大写真である。この拡大写真に示されているDWCNT8は、1本の直径が、一般的な従来のCVD法やアーク放電法などによって製造されたDWCNT8と同様の2～7[nm]となっている。また、この拡大写真に示されているDWCNT8における内外2層間の間隔は、0.36～0.42[nm]であり、グラファイトカーボンやMWCNTの場合の典型的な値である0.34[nm]程度と比較して、若干大きくなっている。

## 【0057】

炭素の原材料量に対して製造される糸状のDWCNT8の収率は50%以上であると推定される。

## 【0058】

図5および図6は、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8の、精製前と精製後でのTGA(TG解析)の結果を表した特性図である。これら図5、図6において、aが酸化処理前を、bが酸化処理後をそれぞれ表している。

## 【0059】

本実施例によって製造された糸状のDWCNT8では、未精製のもので60重量%の金属触媒成分を含んでいても、焼失開始温度が600℃付近となっており、本実施例で用いた第2の電極3を用いて従来の一般的なアーク放電法で製造されたDWCNTの焼失開始温度の典型例である300℃と比べると、極めて高い焼失開始温度となっていることが分かった。このことから、本実施例によって製造されたDWCNT8では、未精製時に含まれている金属触媒成分は、このDWCNT8の焼失開始温度を低下させるものではないことが明らかとなった。

## 【0060】

また、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8に室温での単純な酸化処理を施した後には、金属触媒成分は6.8重量%に低下した。これは、含まれていた金属触媒成分のほとんどは容易に除去できる程度にDWCNT8に含まれ

ていただけであって、除去できないほど強固にDWCNT8に取り込まれていたのではなかったことを示唆している。

#### 【0061】

また、本実施例によって製造された糸状のDWCNT8では、酸化処理後でもTGA解析結果の重量変化率のピークは720℃付近になっており、耐酸化性については酸化処理後でもほとんど変化しないことが分かった。

#### 【0062】

ここで、本発明者らは、上記のDWCNT8を製造したものと同様の製造装置を用い、触媒6をSWCNTを生成するためのものに変更して、SWCNTを生成する実験を行った。その結果、上記のような第1の電極2を用いた製造方法では、生成されるCNTが欠陥を生じたとしてもそれを自己治癒する作用があるらしいことが推定された。また、水素ガスや酸素ガスのような反応性ガスのない雰囲気中で生成すること、および中空部2aを有する第1の電極2を用いることによって、生成されるSWCNTの欠陥発生率を飛躍的に低いものに抑えることができることが確認された。

#### 【0063】

また逆に、比較例として、第1の電極2を用いることなく従来の一般的な棒状のカソードを用いて、その他の触媒等の条件は本実施例と同様に設定して直流アーク放電を行ってDWCNT8を生成するという実験を試行したところ、得られたCNTのほとんどはSWCNTであり、DWCNT8はごく僅かしか生成されなかった。

#### 【0064】

これらのことから、本実施例で用いたような第1の電極2と、水素ガスや酸素ガスのような反応性ガスのない雰囲気中で直流アーク放電を行うことが、糸状のDWCNT8を安定的に連続して生成するために大きく寄与するものであることが推定される。

#### 【0065】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形が可能である。例え

ば、上記実施の形態および実施例では、2層構造のDWCNT8を製造する場合について説明したが、本発明によるカーボンナノチューブの製造方法または製造装置は、2層構造に限らず、単層構造または3層以上の構造のカーボンナノチューブの製造などにも適用可能である。

#### 【0066】

また、上記実施の形態および実施例では、製造装置の構成を具体的に挙げて説明したが、回収装置など上記実施の形態において説明した全ての構成要素を備える必要はなく、また、付带的に必要な保守用窓などの他の構成要素を更に備えていてもよい。

#### 【0067】

以上のように本実施の形態または本実施例のカーボンナノチューブの製造方法または製造装置によれば、DWCNTなどの欠陥発生率を、従来の製造方法または製造装置によって製造されるものよりも、飛躍的に低減化することができ、かつそれを安定的に連続して製造することができる。

#### 【0068】

##### 【発明の効果】

以上説明したように本発明のカーボンナノチューブの製造方法または本発明のカーボンナノチューブの製造装置によれば、中空部を有する第1の電極の内面に触媒を配置すると共に、第2の電極を、その先端が前記第1の電極の中空部内若しくはその近傍に位置するように配置し、前記第1の電極と前記第2の電極との間でアーク放電を発生させるようにしたので、アーク放電によって生じた熱が第1の電極の中空部に籠り、触媒が配置された表面の温度がカーボンナノチューブの生成に適した温度に保たれる。従って、直流アーク放電を継続している間は、カーボンナノチューブが袋状電極の触媒を起点として途切れることなく連続した一本の糸状に生成し続けられる。これにより、カーボンナノチューブを安定的に量産することが可能となる。

#### 【0069】

特に、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気において、水素ガスおよび酸素ガスを含まない状態で行うようにすれば、カーボンナノチューブの欠陥発生率を、従来の

製造方法または製造装置によって製造されるものよりも、飛躍的に低減化することができる。

### 【0070】

また、本発明のカーボンナノチューブによれば、その長さが、1 [mm] 以上、より望ましくは1 [cm] 以上、さらに望ましくは1 [m] 以上の、途切れまたは継ぎ足しのないものであるようにしたので、例えば長い繊維状のカーボンナノチューブを必要とする用途や所望の長さに切断して利用することが要請されるような種々の用途などにもカーボンナノチューブを活用することが可能となる。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明の一実施の形態に係るDWCNTの製造装置の概要構成を表す図である。

#### 【図2】

糸状のDWCNTが生成される状態を模式的に表す図である。

#### 【図3】

DWCNTの回収装置の一例を表す図である。

#### 【図4】

DWCNTの回収装置の他の例を表す図である。

#### 【図5】

実施例によって製造された糸状のDWCNTの、精製前と精製後でのTGA (TG解析) の結果を表したグラフである。

#### 【図6】

実施例によって製造された糸状のDWCNTの、精製前と精製後でのTGA (TG解析) の結果におけるTGの変化率を表したグラフである。

#### 【図7】

第1の電極の表面から糸状に生成されるDWCNTのTEMによる拡大写真である。

#### 【図8】

第1の電極の表面から生成されたDWCNTのSEMによる拡大写真である。

## 【図 9】

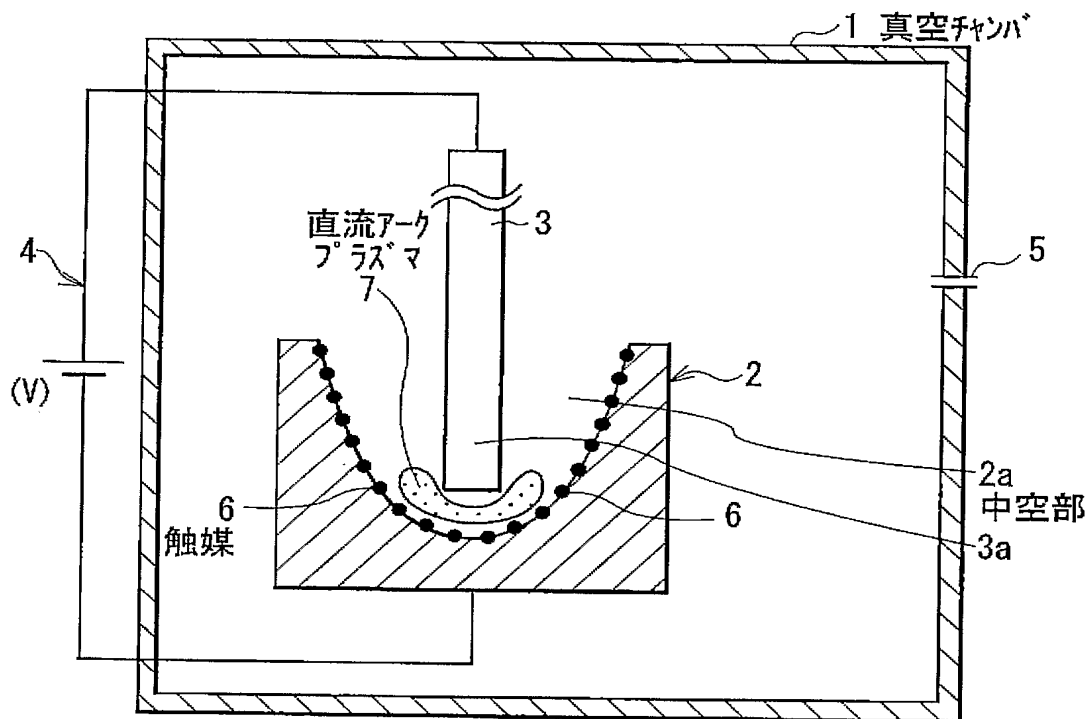
実施例によって製造された糸状のDWCNTをアセトン処理した後にTEMによって撮影した拡大写真である。

## 【符号の説明】

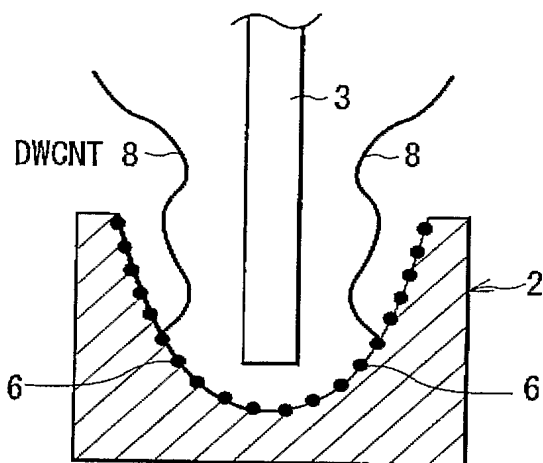
1…真空室、2…第1の電極、2 a…中空部、3…第2の電極、4…電源、5…ガス導入口、6…触媒、7…アークプラズマ、8…DWCNT、9…金属メッシュ

【書類名】 図面

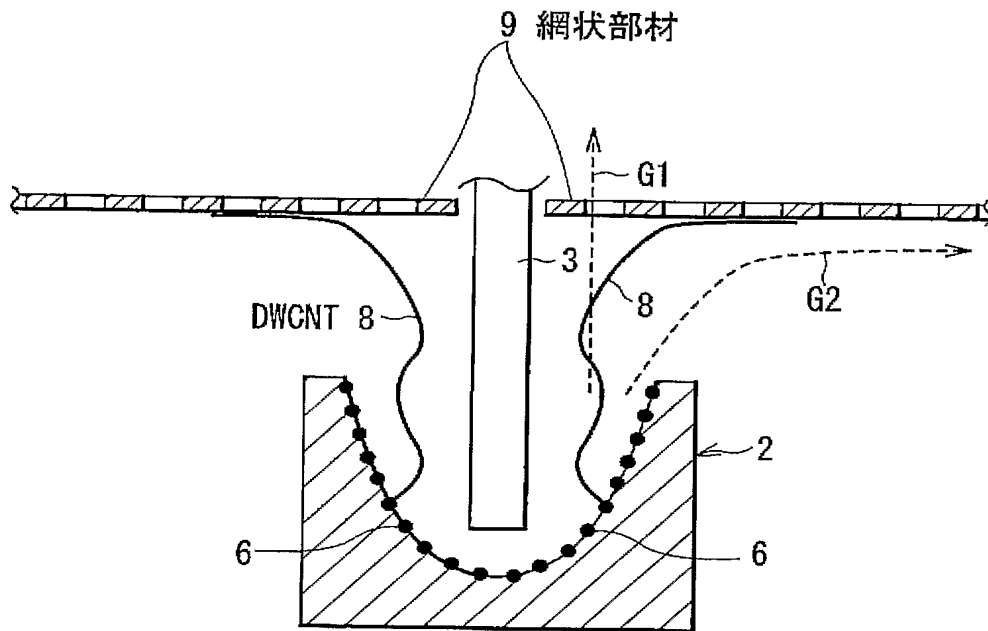
【図 1】



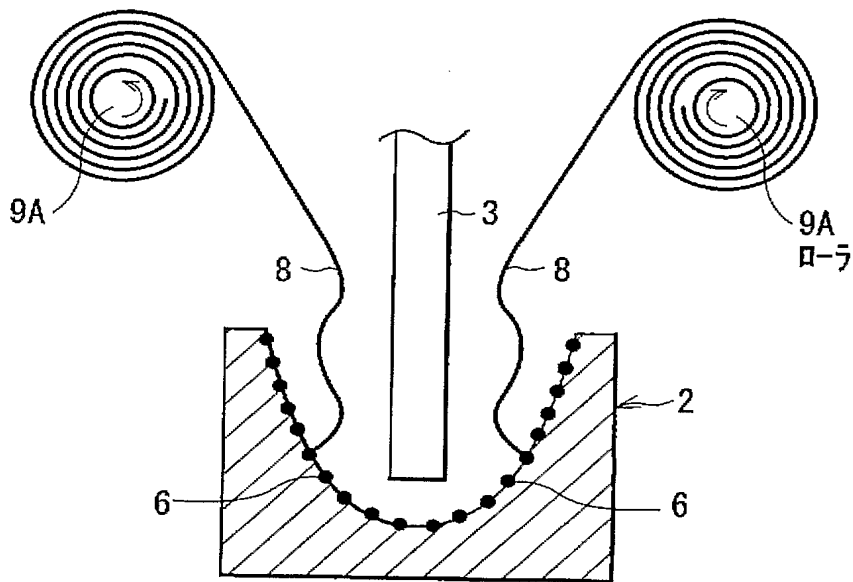
【図 2】



【図 3】

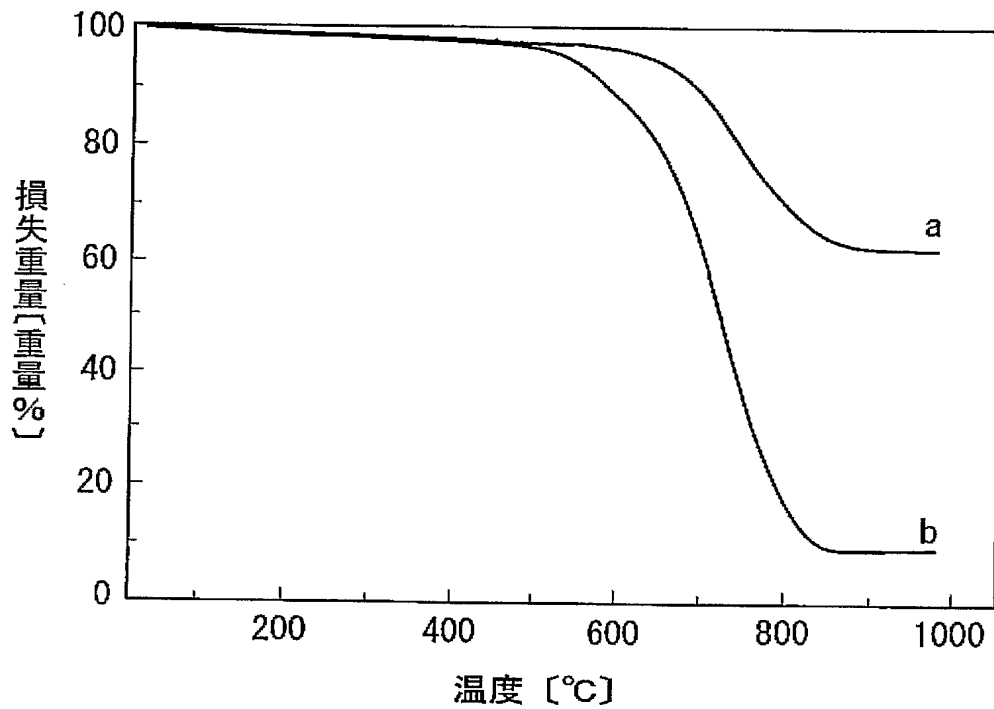


【図 4】

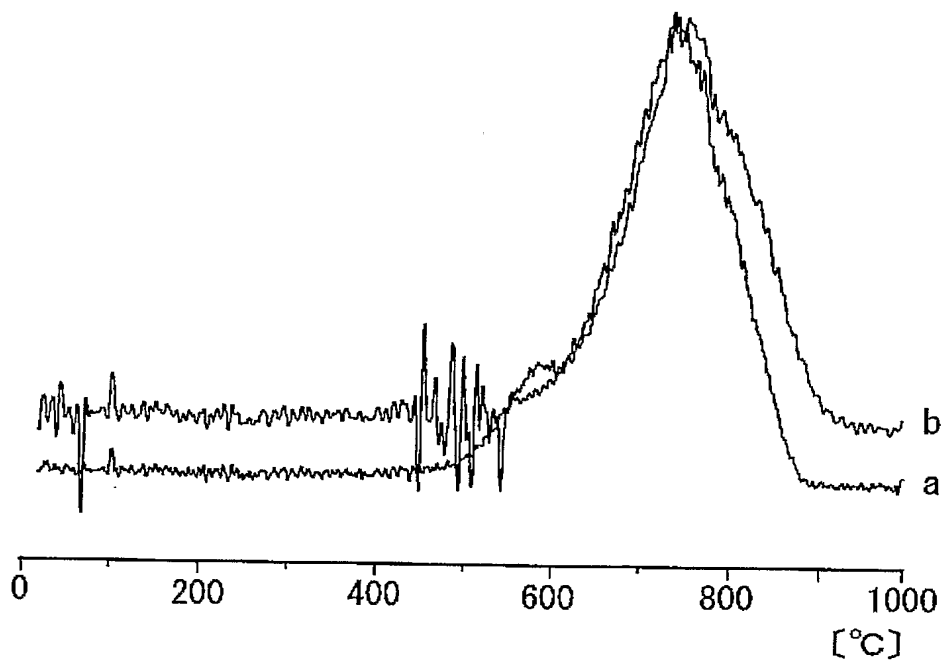




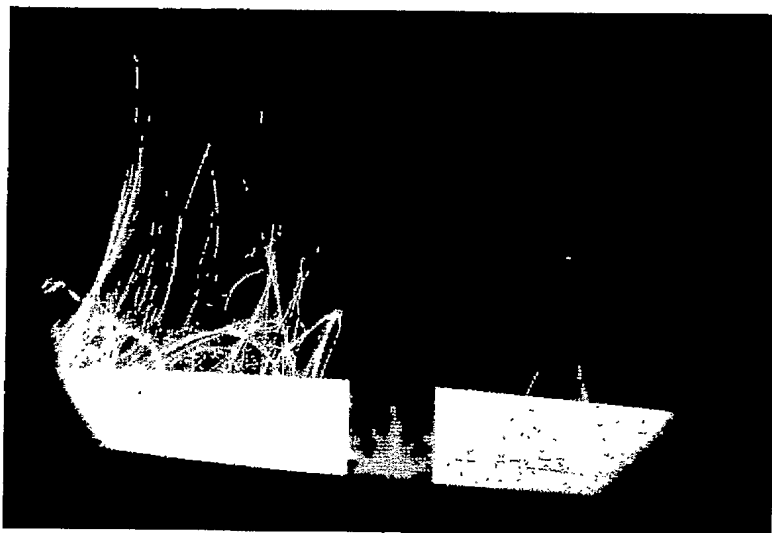
【図 5】



【図 6】



【図 7】

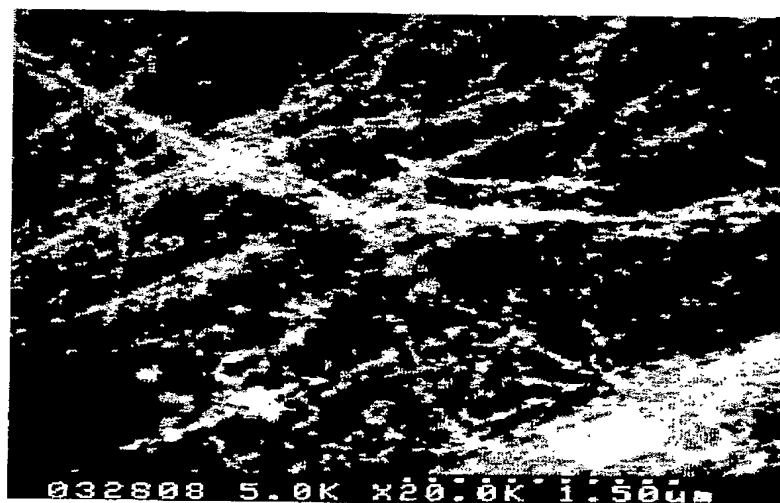


【図 8】

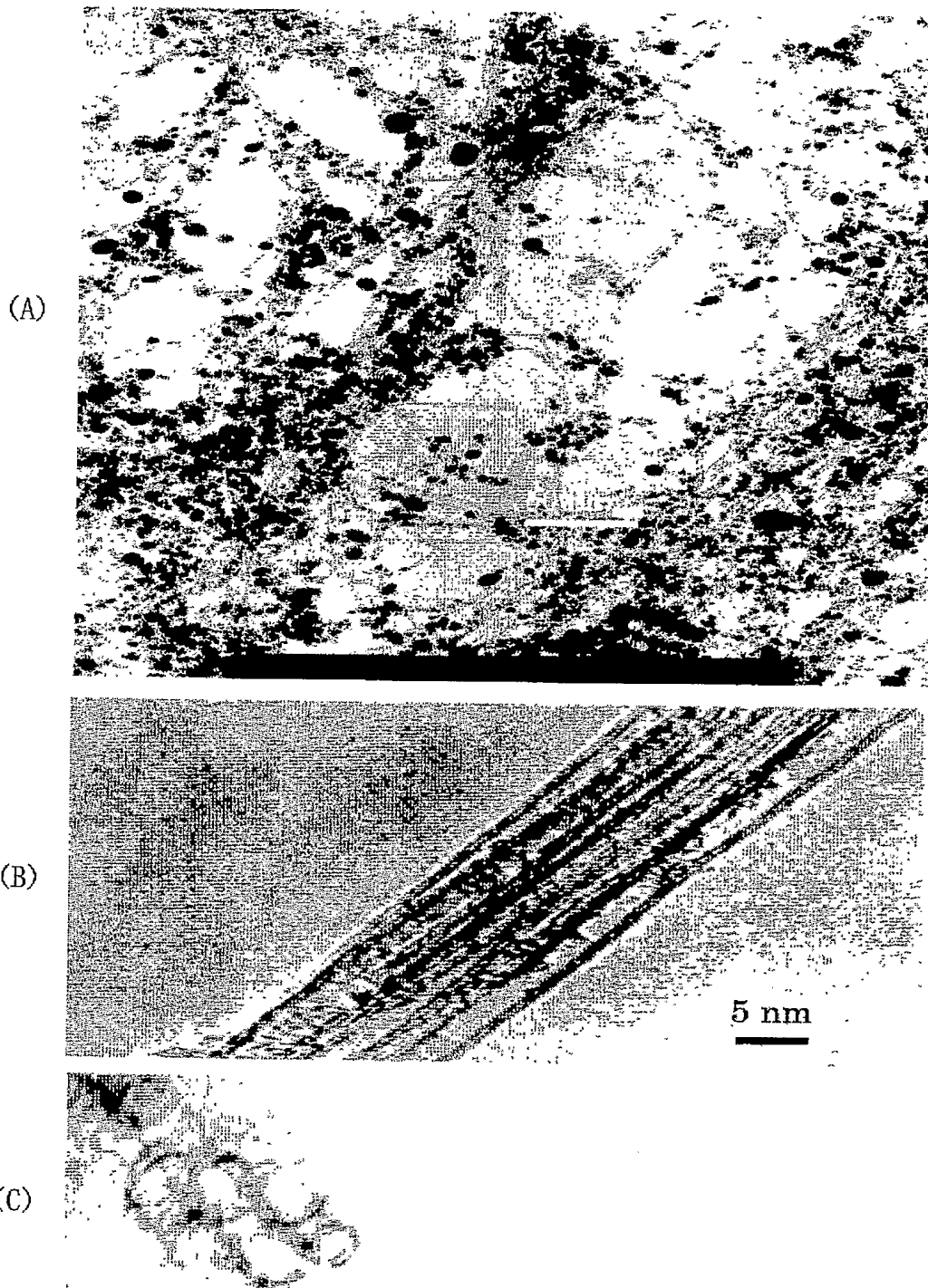
(A)



(B)



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 DWCNTを高スループットかつ低欠陥発生率で量産することを可能とするカーボンナノチューブの製造方法を提供する。

【解決手段】 真空室1内に、中空部2aを有する第1の電極2と棒状の第2の電極3とを備える。真空室1内はヘリウムガス、窒素ガスあるいはアルゴンガスの不活性ガスが導入され、水素および酸素ガスを含まない雰囲気とされ、この状態で第1の電極2と第2の電極3との間でアーク放電が発生する。アーク放電によって生じた熱は第1の電極2に包容された内側の表面に適度に籠り、第1の電極2の表面の温度がDWCNT8の生成に適した温度に保たれる。これにより触媒6を起点として糸状のDWCNT8が途切れることなく、連続して生成される。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 9 7 3 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社